

**REMARKS**

Claims 1-12, 16-20, 22-25, 28-31 and 34-37 are pending in the application. Claims 21, 26, 27, 32 and 33 are canceled via the present Amendment.

Claim 16 is rejected under 35 U.S.C. § 102(b) as being anticipated by Takemura et al. (U.S. Patent No. 5,733,977 [hereinafter "Takemura"]).

To reduce issues and expedite prosecution, Applicant incorporates the features of claim 27 into claim 16. Sullivan does not disclose the features of claim 16.

The grounds of rejection contend that Takemura discloses a golf ball having at least two pieces (citing col.4, lines 50-58 of Takemura) comprising: a core (1) portion formed of a composition based on at least one of primary resins selected from one group consisting of an ethylene ionomer resin, polyester elastomer, polyurethane elastomer, polyolefin elastomer, polyamide elastomer, polyolefin resin, and styrene block copolymer (citing to col.3, lines 18-24 of Takemura).

However, it is respectfully submitted that the Examiner's statement is incorrect because the description in col. 3, lines 18-24 of Takemura discloses that:

"The diene rubber used in the present Invention includes butadiene rubber (BR), styrene-butadiene rubber (SBR), acrylonitrile-butadiene rubber (NBR), ethylene-propylene-diene rubber (EPDM), natural rubber (NR), a mixture thereof and the like. It is preferred that the butadiene rubber is a high-cis butadiene rubber having a cis content of not less than 60%, particularly not less than 80%, is preferred." (Emphasis added.)

Styrene-butadiene rubber (the underlined compound) is quite different from the claimed styrene block copolymer. Generally, while "styrene block copolymer" is a generic term for a styrene elastomer, such as SBC, SIS, SEBS and SEPS. On the other hand, styrene-butadiene

rubber is a random copolymer which is often used in tires. Please refer to attached Appendix entitled "Elastomer," which describes differences between a styrene block copolymer and a styrene-butadiene rubber, as shown in at least the translated portions on pages 4, 7, 9 and 10. Specifically, styrene block copolymer is a copolymer having polystyrene as a hard segment and polybutadiene as a soft segment (for instance), which belongs to the thermoplastic elastomer family and provides a new type of rubber. On the other hand, styrene-butadiene rubber has double bonds in a molecular chain which are crosslinked and cured by sulfur. Thus, a styrene block copolymer differs from styrene-butadiene rubber in form and structure. The differences therebetween are further evidenced by the comparison between the crosslinked and non-crosslinked features of the respective materials (see page 7, Table 3.2 of the Appendix).

Moreover, the silicone rubber powder, silicone resin powder, and composite powder thereof, as recited in amended claim 16, have a particle size of 0.5 to 15  $\mu\text{m}$ , which is neither taught nor suggested by Takemura. Takemura is silent in regard to such fine particles and would, therefore, not have motivated one to derive the claimed particle size, in combination with the other claimed features.

Accordingly, Takemura does not disclose, teach or suggest the features of amended claim 16, such that the rejection thereof should be withdrawn.

Claims 1-2, 5-7, 9-12 and 17-20 are rejected under 35 U.S.C. § 102(b) as being anticipated by Sullivan (U.S. Patent No. 6,270,429).

To reduce issues and expedite prosecution, Applicant incorporates the features of claim 21 into claim 1, and the features of claim 33 into claim 17. Sullivan does not disclose the features of amended claims 1 and 17.

Sullivan discloses foam granules having a mean diameter from 0.001 inches to about 0.200 inches (see column 5, lines 26-27 of Sullivan), that is, 25.4 to 5080 ( $\mu\text{m}$ ). The diameter of the foam granules in Sullivan is much larger than the claimed particle size of 0.5 to 15  $\mu\text{m}$ . The claimed golf ball is therefore superior to Sullivan in compatibility and dispersibility based, in part, on the claimed particle size that is much smaller than that of Sullivan. Moreover, the foamed granules in Sullivan utilize either an open cell foam structure, a closed cell foam structure, or a hybrid structure thereof. However, as one skilled in the art would appreciate, the claimed silicone rubber powder does not have such a cell foam structure and is different from Sullivan.

The improved compatibility and dispersability of silicone powder bring about beneficial effects of the claimed golf ball, such as improved flight performance, durability against consecutive strikes and a soft feel when hit. That is, the claimed particle size is important for achieving the inventive object and exhibiting the inventive effects. Therefore, even if one had the capability to reduce a particle size of silicone powder to 0.5 to 15  $\mu\text{m}$ , one would not have been motivated to do so without having knowledge of the Applicant's inventive contribution and discovery of the beneficial effects provided by the claimed sized. Without knowledge of

Applicant's present application, one skilled in the art would not understand the degree or amount of the inventive effects influenced by the powder size selection nor the beneficial effects obtained by the claimed features.

As a result, significant patentable distinctions exist between claims 1 and 17, and Sullivan, such that the rejection under 35 U.S.C. § 102(b) should be withdrawn. The rejection of dependent claims 2, 5-7, 9-12 and 18-20 should likewise be withdrawn at least due to these claims depending from claims 1 and 17.

Claims 3, 4 and 8 are rejected under 35 U.S.C. §103(a) as being unpatentable over Sullivan in view of Ueshima et al. (U.S. Patent 5,502,095 [hereinafter "Ueshima"]).

Sullivan and Ueshima do not teach or suggest the claimed features. The patentable differences between Sullivan and claim 1 have been discussed above. Ueshima does not supplement the deficient teachings of Sullivan to render obvious claim 1. Applicants also submit that obviousness cannot be established by simply combining the references, absent some suggestion or teaching within the references supporting the combination. *Carella v. Starlight Archery*, 804 F.2d 135, 231 USPQ 644 (Fed. Cir. 1986). In the present case, the requisite teaching to motivate one to combine the references is missing.

Moreover, even if Sullivan were combined with Ueshima, the claimed features would not be taught or suggested because Sullivan teaches away from the claimed invention, as described above. Claims 3, 4 and 8 are, thus, patentable at least due to their respective dependencies on claim 1, such that the rejection should be withdrawn.

Claims 9 and 26-31 are rejected under 35 U.S.C. § 103(a) as being unpatentable over Takemura. Applicant respectfully submits that claims 9 and 28-31<sup>1</sup> are patentable over Takemura at least due to their respective dependencies on claims 1 and 16. As noted above, Takemura does not disclose the features of claim 16, nor does it disclose the features of claim 1 for similar reasons. Further, the additional application of Takemura under 35 U.S.C. § 103(a) does not make obvious the features of claims 1 and 16.

Claims 21-25 and 32-37 are rejected under 35 U.S.C. § 103(a) as being unpatentable over Sullivan. Applicant respectfully submits that claims 21-25 and 34-37<sup>2</sup> are patentable over Sullivan at least due to their respective dependencies on claims 1 and 17. As noted above, Sullivan does not disclose the features of claims 1 and 17. Further, the additional application of Sullivan under 35 U.S.C. § 103(a) does not make obvious the features of claims 1 and 17.

In view of the above, reconsideration and allowance of this application are now believed to be in order, and such actions are hereby solicited. If any points remain in issue which the Examiner feels may be best resolved through a personal or telephone interview, the Examiner is kindly requested to contact the undersigned at the telephone number listed below.

---

<sup>1</sup> Claims 26 and 27 have been canceled.

<sup>2</sup> Claims 32 and 33 have been canceled.

AMENDMENT UNDER 37 C.F.R. § 1.116  
U.S. Application No. 09/732,786

Art Unit 1764  
Q62216

The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.

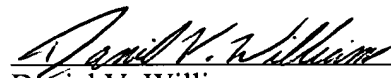
Respectfully submitted,

SUGHRUE MION, PLLC  
Telephone: (202) 293-7060  
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE

**23373**

CUSTOMER NUMBER

  
Daniel V. Williams  
Registration No. 45,221

Date: October 13, 2005

Appendix

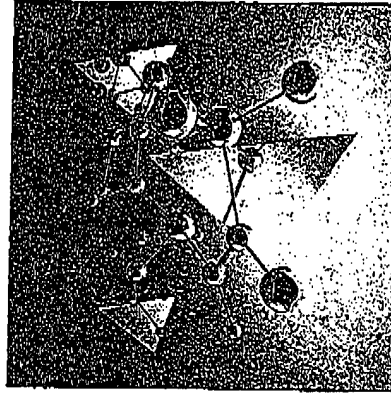
BEST AVAILABLE COPY

高分子新素材 One Point -19

# エラストマー

高分子学会 編集

山下晋三・小松公栄 ほか 一著



共立出版

BEST AVAILABLE COPY

## 1

## エラストマーの基礎

## A. ゴムの構造と物性

## a. ゴムとは

ゴムには生ゴム (原料ゴム) とエラストマー (ゴム弾性体) がある。生ゴムは平均分子量 10 万以上 (天然ゴムでは約 100 万に達する) の線状高分子物質であるが、プラスチックと異なり、室温において分子の回転運動が活発である。そのために、この長いゴム分子は曲がりくねっており、また分子同士が互いに絡み合っている。したがって、室温、自然状態では弾性を帯びた固体である (固形ゴム)。

生ゴムを手で引張ると一部絡み合いがほぐれゴム分子がすべりながら伸びる。ある時間経過後、手を離すと伸びたままで元に戻らない (塑性変形)。この性質を利用してゴムを種々の形状にすることができ、ところが、塑性をもつゴム製品は変形後、元の形に回復できないので、諸種の形に塑性変形をさせたのち、ゴム分子同士を化学的に結合させる (架橋あるいは加硫)。このようにして得られたゴムが加硫ゴム、すなわちゴム弾性体であり、エラストマーといわれる。つまり、架橋点がゴム分子のスリップを防いでおり、そのため伸ばされたエラストマーは、外力が除かれるとほとんど瞬間的に元に戻ってしまう。

エラストマーのヤング率は非常に低く (図 1.1)、力を加えると長く伸びるのが特徴的で、破断時の伸びは 100~800 %、引張強さ

## vi 目次

## D. 医用ゴム 107

おわりに .....	115
文献 .....	117
索引 .....	127



## 目次

1. エラストマーの基礎 .....	1
A. ゴムの構造と物性 .....	1
B. ゴムの加工 .....	8
C. エラストマーの物性 .....	10
D. 新しい形態のゴム .....	13
2. 固形ゴム .....	17
A. イソプレン系ゴム .....	17
B. ブタジエン系ゴム .....	21
C. ジエン系特殊ゴム .....	28
D. オレフィン系ゴム .....	35
E. エーテル系、ポリスルフィド系およびウレタン系ゴム .....	44
F. フッ素系ゴムおよびシリコンゴム .....	47
G. ゴム/ゴム、ゴム/プラスチックブレンド .....	56
3. 新しい形態のゴム .....	61
A. 熱可塑性エラストマー (TPE) .....	61
B. 液状ゴム .....	83
C. 粉末ゴム .....	89
4. 高機能性ゴム .....	93
A. 概論 .....	93
B. 感光性ゴム .....	94
C. 導電性ゴム .....	102

学工業の開花と相まって合成ゴムの工業化が米国で著しく進歩した。これらの歴史を背景に、1950年代に一連の立体規則性ゴムが開発され、合成天然ゴムやシス-1,4-ポリブタジエンゴムなどが登場することになる。

いまや、合成ゴムの開発は社会のニーズに応ずるための高性能化に焦点が当てられており、それらの性能は一段と飛躍した。これには、合成ゴムを得るための分子設計の他、エラストマーに転換させるための配合設計と加工方法が著しく進歩したことによる。

本書では、ゴムにあまり馴染みのない方も、容易にゴムを理解して頂けるように、まず「ゴムの基礎」で20数種に及ぶゴムの構造と物性、さらにゴムの加工と加硫ゴムの性質について概説を加える。そして、各論で種々のゴムの合成から物性にいたるまで、それらの最近情報をも織り混ぜて解説する。特に高性能ゴムや新しい形態のゴム、例えば、熱可塑性エラストマーや液状ゴムにかなりのウエイトをおいた。また、弾性以外の機能を付与したいいわゆる機能性エラストマーについていくらかの実例を示した。

本書が、読者諸賢にいささかなりともお役に立てば幸いである。

1989年1月

著者

BEST AVAILABLE COPY

じがある。

代表的なゴムの種類とそれらの化学構造を表 1.1 に示す。

表 1.1 代表的な原料ゴムの化学構造

No.	ゴム	ASTM 略称	化学構造	備考
1.	天然ゴム	NR		シス-1,4構造
2.	イソプレンゴム	IR	$\text{-(CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)=CH-CH}_2\text{)-}$	
3.	ブタジエンゴム	BR	$\text{-(CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{)-}$	高シスBR, 低シスBRなど
4.	1,2-ポリブタジエン	1,2-BR	$\text{-(CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{)-}$	シンジオタクチック-1,2構造
5.	スチレン-ブタジエンゴム	SBR	$\text{-(CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{)-}$ $\text{-(CH}_2\text{-CH(C}_6\text{H}_5\text{)-CH}_2\text{)-}$	ランダム共重合体 random copolymer
6.	クロロプレンゴム	CR	$\text{-(CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{)-}$ $\text{-(CH}_2\text{-CH(Cl)-CH}_2\text{)-}$	高ランシス
7.	ニトリルゴム	NBR	$\text{-(CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{)-}$ $\text{-(CH}_2\text{-CH(CN)-CH}_2\text{)-}$	ランダム共重合体
8.	ブチルゴム	IIR	$\text{-(CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)=CH-CH}_2\text{)-}$ $\text{-(CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)=CH-CH}_2\text{)-}$	イソプレン含量2モル%以下
9.	エチレン-プロピレンゴム	EPM	$\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{)-}$	ランダム共重合体
		EPDM	$\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{)-}$ $\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{)-}$	同上 ENB タイプ
10.	クロロスルホン化ポリエチレン	CSM	$\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(SO}_2\text{Cl)-CH}_2\text{)-}$	[Cl]: 25~43 wt %, [S]: 1.0~1.4 wt %

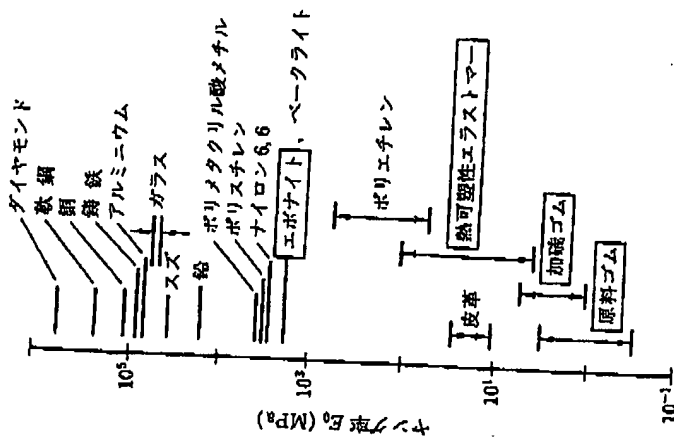


図 1.1 各種工業材料のヤング率  $E_0$

は 5~40 MPa (51~410 kgf/cm<sup>2</sup>) に達する。

#### b. ゴムの種類と化学構造

ゴムは実用上、一般用ゴムと特殊ゴムに大別される。一般用ゴムとはタイヤに使用されるゴムで、天然ゴム (NR)、イソプレンゴム (IR)、スチレン-ブタジエンゴム (SBR) やブタジエンゴム (BR) がこれに属する。いずれも量産ゴムで低価格である。一方、特殊ゴムとは一般用ゴムでは得られない特殊な性能をもつゴムで、耐油性のニトリルゴム (NBR) や多硫化ゴム (T)、また、耐熱性のエチレン-プロピレンゴム (EPDM) やフッ素ゴム (FKM) など

### c. ゴムの化学構造と性質

活発なゴム分子の分子運動性は分子間力が小さいこと、ならびに分子回転立体障害が小さいことによる。表 1.1 に示した各種ゴムの分子間力や分子回転立体障害の程度がそれぞれ異なるため、性能上パラエチに富んだゴムを選択することができる。ゴム分子の回転立体障害と分子間力の一般物性に及ぼす影響を表 1.2<sup>(2)</sup> に示す。

表 1.2 ゴム分子の回転立体障害と分子間力の一般物性に及ぼす影響<sup>1)</sup>

小	分子回転立体障害	→	大
(例 シス BR)			(例 IIR)
高	反発弾性	→	低
小	すり抵抗	→	大
高	耐摩耗性	→	低
低	発熱性	→	高
高	ガス透過性	→	低
小	分子間力	→	大
(例 シス BR)			(例 高ニトリル NBR)
劣	耐油性	→	良
良	耐アルコール性	→	劣
高	反発弾性	→	低
良	耐寒性	→	劣
高	ガス透過性	→	低
低	発熱性	→	高

分子間力の目安として溶解性定数(solubility parameter,  $\delta$ )がよく用いられる。この値が高いものほど極性が大である。いま溶剤ならびにポリマーの溶解性定数をそれぞれ  $\delta_s$ ,  $\delta_p$  および  $\delta_p$  とすると、 $|\delta_p - \delta_s| = 4\delta$  が 0 に近づくとそのポリマーは相手溶剤に対して非常に溶けやすくなる傾向にある。図 1.2 に各種ゴムの  $\delta_p$  値と溶剤の  $\delta_s$  値を示した。

11. アクリルゴム ACM	$\begin{array}{c} \text{R: エチル基,} \\ \text{ブチル基など} \\ \text{O}=\text{C}-\text{OR} \end{array} \text{---} (\text{CH}_2-\text{CH}) \text{---} (\text{CH}_2-\text{CH}) \text{---} \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	単鎖重合体
ANM	$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{OR} \\ \text{CN} \end{array} \text{---} (\text{CH}_2-\text{CH}) \text{---} (\text{CH}_2-\text{CH}) \text{---} \text{CN}$	
12. エピクロルヒドリンゴム	$\text{---} (\text{CH}_2-\text{CH}) \text{---} (\text{CH}_2-\text{CH}) \text{---} \text{OCH}_2\text{Cl}$	単鎖重合体
ECO	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{---} (\text{CH}_2-\text{CH}) \text{---} \text{O---} \end{array}$	ランダム共重合体
13. 多硫化ゴム T	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{---} (\text{CH}_2-\text{CH}) \text{---} \text{O---} \end{array} \text{---} (\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}_x-\text{O}) \text{---}$	
14. シリコンゴム Q	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{---} (\text{Si}-\text{O}) \text{---} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{---} (\text{Si}-\text{O}) \text{---} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{---} (\text{Si}-\text{O}) \text{---} \end{array}$	メチルビニルシリコンゴム (VMQ)
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{---} (\text{Si}-\text{O}) \text{---} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{---} (\text{Si}-\text{O}) \text{---} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{---} (\text{Si}-\text{O}) \text{---} \end{array}$	フルオロシリコンゴム (FVMQ)
15. フッ素ゴム FKM	$\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \text{---} (\text{CF}_2-\text{CH}_2) \text{---} \end{array} \begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \text{---} (\text{CF}-\text{CF}_2) \text{---} \end{array}$	フッ化ビニリデン系
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{---} (\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CH}-\text{CH}_2) \text{---} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{---} (\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CH}-\text{CH}_2) \text{---} \end{array}$	テトラフルオロエチレン-プロピレン系
FZ	$\begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CF}_3 \\ \text{---} (\text{P}=\text{N}) \text{---} \end{array} \begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{C}_4\text{F}_9\text{H} \\ \text{---} (\text{P}=\text{N}) \text{---} \end{array}$	フルオロホスファゼン系
16. ウレタンゴム U	$\text{---} (\text{R}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{R}') \text{---} \text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O---}$	R: ポリエステル テルでは (AU), ポリエーテル では (EU)

BEST AVAILABLE COPY

## 3

## 新しい形態のゴム

## A. 熱可塑性エラストマー (TPE)

昨今の経済環境の悪化、すなわち円高、貿易摩擦、NIESの追い上げなどにより、国内産業は生き残りのため徹底した合理化を進めている。とりわけ輸出比率の高い自動車、電機・電子産業では、原材料の価格引き下げ、設計見直しによる部品削減や加工方法の大幅変更など抜本的合理化を行なっている。ゴム部品についていえば、従来の加硫ゴムの混練り—予備成形—加硫というエネルギー多消費・労働集約的生産から、TPEによる省エネ・省力化生産が改めて見直されてきている。

TPEとは、常温では加硫ゴムの性質を示すが、高温で可塑化されてプラスチック加工機で成形できる高分子材料である。TPEの長所、短所を加硫ゴムと比較して表3.1にまとめた<sup>1)</sup>。

一方、プラスチック部品では、TPEによってゴム弾性付与にもとづく強靱性や耐衝撃性を向上することができ、またブレンド性を大幅に改良することが可能になった。その結果、TPEを一部分とすると新しい素材および新用途が開発されつつある<sup>2)</sup>。

## a. TPE 概要

TPEは分子中にゴム弾性を有する柔軟性成分(ソフトセグメント、軟質相)と塑性変形を防止するための分子拘束成分(ハードセグメント、硬質相)が必要であり、硬質相が加熱により可塑化し、また冷却すると再硬質化するところに特徴がある。

表3.2に、各種エラストマーの拘束様式による分類を示すが、

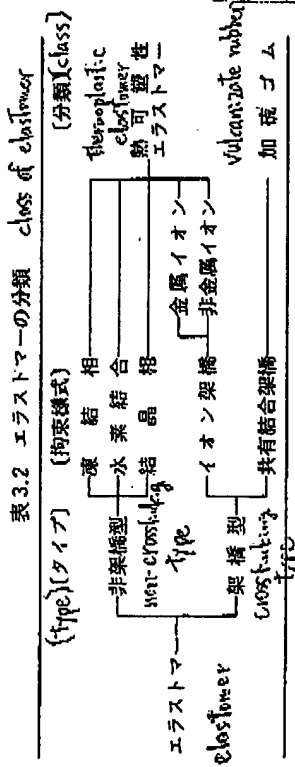
クリレートブレンドなどの系<sup>136)</sup>で見いだされている。これらのIPNのポリマーは、引張強さなどの特性がブレンド比に対して直線関係にならず、あるブレンド比のところでは最強の値をとる。このようなIPNの形成は、ポリマーブレンドで問題であった物理的に非相溶なポリマーの混合の難しさや、異相界面の剝離の問題を解決する手段になると考えられる。

プラスチックの改質としてゴムをブレンドすることも実用上広く行なわれており、例えば、ポリプロピレンにEPMをブレンドしたものは、バンパー材などに使用される。塩化ビニル樹脂の圧縮永久歪み特性改良として部分架橋したNBRをブレンドすること、あるいは、フェノール樹脂、エポキシ樹脂にカルボキシ変性NBRをブレンドし耐衝撃性を改良するなど、多くの検討が行なわれている。これらの例でも、異相構造間での親和性、相構造は物性に大きな影響を与えている。

ブレンドという手法は、今後も実用上重要な方法として多くの検討が行なわれていくと考えられるが、技術的にも相構造のコントロール、界面の親和性改良、IPNなど新しい手法導入など、高次構造コントロール、分子設計などの細かいところまで考慮された設計が試みられるようになるだろう。

表 3.1 TPE の加硫ゴムに対するメリット・デメリット

メリット	デメリット
1. 熱可塑性樹脂用成形機で迅速に加工できる	1. 温度上昇による物性低下、塑性変形増大
・インジェクションサイクル短	2. 永久歪み大
・押出速度大	3. 拘束相が結晶相でない場合、耐溶剤性劣る
・ブロー成形	
・インフレーション成形	
・回転成形	
2. スクラップの再利用可	
3. 軟質加硫ゴムからプラスチックまでの広範囲な硬さ・弾性	



TPE に関するその構造の概念図はすでに 1 章 (図 1.9) でモデル的に分類したとおりである。現在、市販あるいは研究開発されている多数の TPE は、表 3.3 のように整理される。

TPE は、分子中に非相溶なソフト/ハード両成分を有しているため、これらがミクロ相分離する。ミクロ相分離形態 (モルフォロジー) が加工性および諸物性に大きな影響を与える。図 3.1(1) は TPE のモルフォロジーをモデル的に示したものである。また、図 3.1(2) はスチレン-ブタジエン-プロピレン-ブロックポリマーについて、ブロック様式および組成の相違によるモルフォロジーの変化を示し

表 3.3 TPE の拘束様式による分類例

種	類	拘束様式	ハードセグメント	ソフトセグメント	構造モデル
① スチレン系 TPE	凍結相	凍結相	ポリスチレン	ポリブタジエン ポリイソプレン ポリエチレン ポリブタジエン	ブロック A, B, C
② オレフィン系 TPE	結晶相 共有結合架橋 IPN	結晶相 共有結合架橋 IPN	ポリプロピレン	EPDM EPM	ブレン D
③ ウレタン系 TPE	水素結合 結晶相	水素結合 結晶相	ポリウレタン	ポリエーテル ポリエステル	ブロック C
④ エステル系 TPE	結晶相	結晶相	ポリエステル	ポリエーテル	ブロック C
⑤ PVC 系 TPE			重合度、分子構造、共重合、ブレン D		
⑥ その他 TPE	結晶相	結晶相	ポリエチレン	ブチルゴム	グラフト E
ブチルゴムグラフト ポリエチレン 1,2-ポリブタジエン	結晶相	結晶相	1,2-シンジオタク ティックポリブタ ジエン	非結晶ポリブタジ エン	ブロック C
トランス 1,4-ポ リイソプレン アイオノマー	結晶相 イオン架橋	結晶相 イオン架橋	トランス 1,4-ポ リイソプレン 金属カルボキシレ ートクラスター	非結晶ポリイソ ブレン 非結晶性ポリエチ レン	ブロック C イオン架橋 F
天然ゴム系 TPE	結晶相	結晶相	ポリプロピレン	天然ゴム	ブレン D

“ 図 1.9 参照。

たものであるが、分子の化学構造の違いがモルフォロジーに大きな影響を与えることがわかる。ポリスチレンとポリブタジエンが非相溶ということで、分子が集合した時に、同種のセグメントは集合し、異種のセグメントは反発し合うが、互いのセグメントは末端で化学結合しており、マクロには動けない。このため、ミクロに相分離し、適度な弾性を示すようになる。なお、成形時に外力をかけたとき、ミクロ相分離状態に欠陥部分を生じた例を図 3.2 に示す。化学構造の他にも、このような成形条件によっても物性が変わってくる事が予想される。

BEST AVAILABLE COPY

## 新しい形態のゴム 65

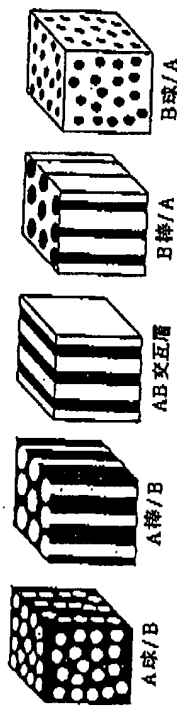
世界で最初の TPE はグッドリッチケミカルが 1958 年に上市したウレタン系 (TPU) であるが、1965 年シェルケミカルのスチレン系 (SBC) が汎用性のある TPE として需要を喚起し、以来、エスナル系 (TPEE)、オレフィン系 (TPO)、塩化ビニル系 (TPVC) や結晶性 1,2-ポリブタジエン系 (RB)、さらにはアミド系 (TPAE)、フッ素系、アイオノマー系、イソプレン系、IPN 系など各種の化学構造、機能発現様式の異なった TPE が開発・上市されてきた。表 3.4 に主要 TPE とメーカーを示すが、現在日本で約 7~9 万 t/年、世界で約 50 万 t/年消費されている大工業に発展している。

一方、TPE はポリマー組成からみて、(1)ニート(単一ポリマー)タイプ、(2)ブレンドタイプに分けられる。従来世界的に、オレフィン系およびブレンド系を除きニートタイプが主流であったが、最近ではブレンドタイプの TPE の開発が進んでいる。また、実用強度、価格などから、(1)汎用 TPE、(2)弾汎用 TPE、(3)エンブラ系 TPE などに分けられる。

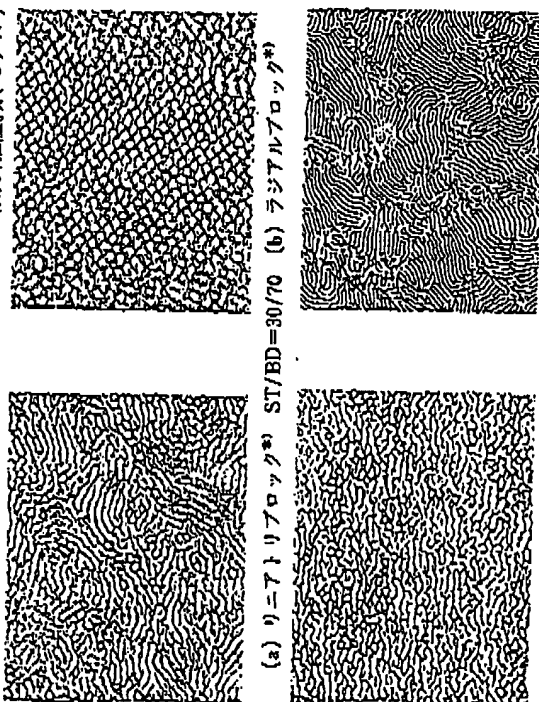
以上のように TPE は、化学構造、分子量、分子分布、高次構造などの相違により、多種多様な性質のものが開発されている。個々の TPE はそれぞれ特徴を有しており用途も異なる。詳細は個別 TPE で記すとして、ここでは横並びの物性比較 (表 3.5)、硬さ/引張強さの位置づけ (図 3.3)、耐熱/耐油バランス (図 3.4) を示す<sup>1)3)</sup>。

TPE を使用する大きなメリットの一つは、ゴム工業における省エネルギーである。品質が同一レベルのゴム製品をつくる場合、TPE の全消費エネルギー (材料+成形) は加硫ゴムに比較して、ステアリングギヤベローズの例で約 40%、押出成形ホースの例で

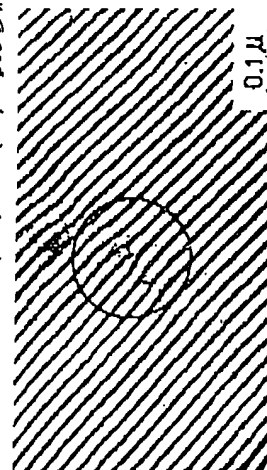
## 64 新しい形態のゴム



(1)ブロックポリマーの5種の基本的なミクロ相分離組織(モデル)

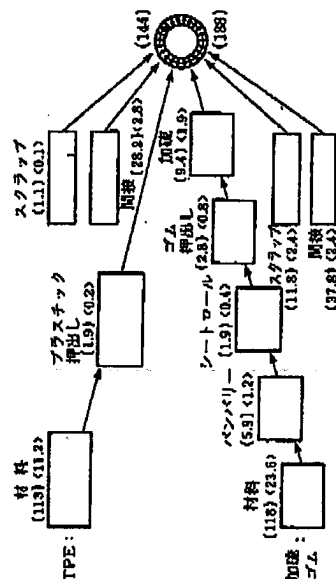
(a) リニアトリブブロック<sup>\*)</sup> ST/BD=30/70 (b) ラジアルブロッグ<sup>\*)</sup>

(c) リニアトリブブロック ST/BD=40/60 (d) ラジアルブロッグ

図 3.1 TPE のモルフォロジー<sup>\*)</sup> (\*)は p69 参照図 3.2 SBC<sup>\*)</sup> 押出丸棒の押出軸に沿った断面のモルフォロジー (\*)は p69 参照 (丸印で囲った部分にミクロ相の乱れがみられる)<sup>5)</sup>



BEST AVAILABLE COPY



高圧ホース生産時の所有エネルギー

注) ( ) 内の数字: 製品 1kg 当たりのエネルギー (MJ/kg)

&lt; &gt; 内の数字: 製品 1m 当たりのエネルギー (MJ/m)

図 3.5 押出ホースでの加硫ゴムと TPE の比較<sup>10)</sup>

は約 25% (図 3.5) が節約できるといわれている。

## b. TPE のタイプ別技術・市場動向

(1) スチレン系 TPE (SBC) SBC (Styrene Block Copolymer) はソフトセグメントの種類により, SBS (PS-ポリブタジエン-PS), SIS (PS-ポリイソプレン-PS), SEBS (PS-ポリエチレン-PS) に分けられる (ただし, PS はポリスチレンを表わす)。また, ハードセグメントとソフトセグメントの結合様式により, リニアトリブロック (図 1.9 A), ラジアルブロック (4アーム例として図 1.9 B), マルチブロック (図 1.9 C) などの種類がある。

SBC は, シェルケミカルが Li 触媒によるリビングアニオン重合で 1965 年に SBS の開発したのが初めて, 以降 TPE の中心的存在として世界的に発展している。SIS も SBS と同様な方法でつ

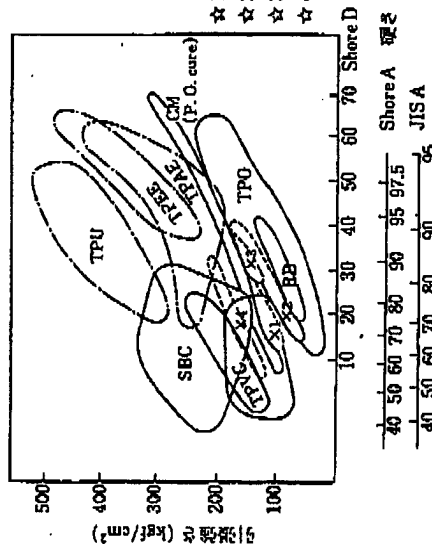


図 3.3 各種 TPE の硬さ～引張強さ位置づけ

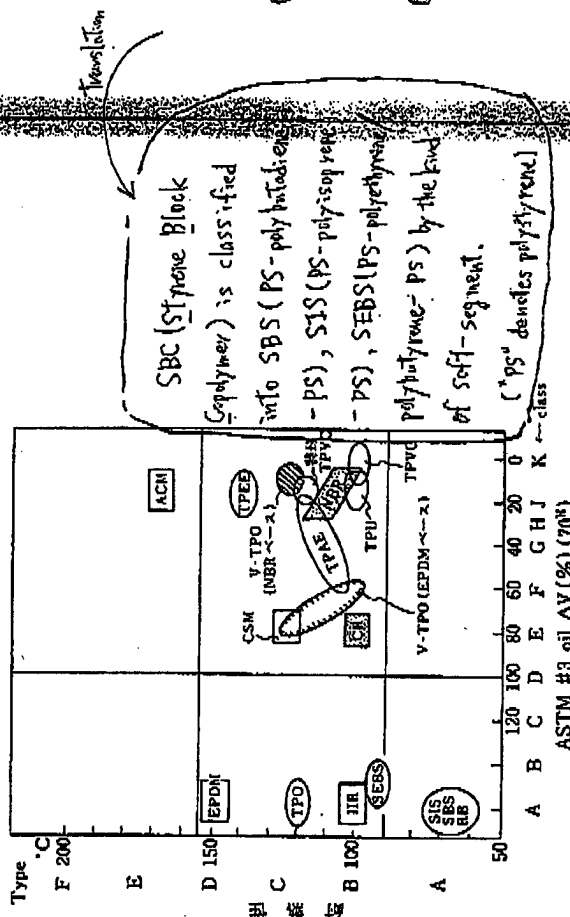


図 3.4 各種エラストマーの耐熱・耐油性の位置づけ (ASTM D 2000)



くられるが、SEBS は SBS の水素添加反応によって合成する。

SBC はソフト/ハードセグメントの比率を変えらることにより、硬さを 40 A から 85 A まで変えることができ、オイルや PS を添加することによって硬さの幅をさらに広げることができる。また、SBC は他の TPE に比べてゴムらしく、低硬度で高強度、常温では低圧縮永久歪みなどの特徴を有する。しかしハードセグメントが PS なので、耐熱変形性や耐油性に劣っている。そこで PS のかわりにポリ- $\alpha$ -メチルスチレンのような高軟化点ポリマーを用いると耐熱性が改善される<sup>11)</sup>。

SEBS は、耐熱老化性、耐油性、耐候性、耐摩耗性などが SBS より改良できるが、反面反発弾性などは悪くなる。また、SEBS はそのソフトセグメント部分がポリオレフィンやポリアミドなどの脂肪族系ポリマーに相溶し、ハードセグメント部分が PS、ポリカーボナート (PC)、ポリブチレンテトラフラート (TBT)、ポリフェニレンオキシド (PPO) などの芳香族系ポリマーに相溶するため、これら非相溶ポリマー同士のポリマーアロイに相溶化剤として力を発揮する<sup>11),12)</sup>。

SBS の主な用途は靴底、PS 改質、アスファルト改質である。靴底としてはユニットソールやランダム溶液重合 SBR とブレンドして、クレープ調加硫スポンジに用いられている。PVC や EVA に比べ、ゴムの感触が喜ばれ、また加硫ゴムに比べ軽くて、ファッショニングが高いことも伸びた理由である。また最近ではスニーカー、キャンパスシューズなどのダイレクタソールへ応用されている<sup>13)-15)</sup>。

樹脂改質用としては主に SBS が PS へ適用され、従来の HIPS (耐衝撃性ポリスチレン) に比べ透明性の高いものが得られてい

る。ホットメルト粘着剤には、主に SIS が軟化劣化性の特徴を生かして用いられている。アメリカでは溶剤規制と省エネルギーの観点から、SBC のなかで SIS が最も多く使用され全体の 30~40% を占めているが、日本における SIS の割合は 15~20% である<sup>11),16),17)</sup>。

アスファルト改質については、ランダム SBR をはじめ他の合成ゴムも使われるが、SBC は溶解しやすいため、価格が比較的高いにもかかわらず、ルーフィング、地下鉄、共同溝の防水などに広く用いられている。

また、IPN 系 TPE としてシエルクエミカルから KRATON GX-7500 が発表された。SEBS をベースに他のエンブラと組み合わせ IPN (Interpenetrating Polymer Network) 化したものである。表 3.6 に示すように、プライマーなしで塗装が可能であり、傷がつきにくく、耐ガソリン性があり、低温から高温まであまり弾性モジュラスが変化しないので耐寒・耐熱性があるなど、通常の KRATON G とエンブラの長所をあわせもっているといわれている<sup>18)</sup>。

表 3.6 自動車外装部品の材料適合性比較

	クレイトン IPN	TPO	RIMPU	エンジニアリ ングプラスチック
直接塗装性	可	不可	可	可
耐過熱性/耐ガソリン性	○	××	△	○
耐低温衝撃性	●	●	△	△
耐高温だれ性	○	●	×	××~○
加工性	○	△	△	△
製品コスト	中	安	高	高

\*1 TPU, PC などをさす。

\*2 ○ ○ △ × × × ×  
良 → 劣

ターゲット: フロントローアバレンスバネル  
フロントエンドグリル  
バンパーコーナ

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

## 著者紹介

山下晋三

昭和26年 京都大学工学部工業化学卒業  
現在：京都工芸繊維大学教授、工学博士

小松公栄

昭和30年 横浜国立大学工学部応用化学科卒業  
現在：日本合成ゴム株式会社（株）インテリサーチ、工学博士

竹村泰彦

昭和43年 大阪市立大学大学院工学研究科修士課程修了  
現在：日本合成ゴム株式会社第2事業部企画チーム課長

大島昇

昭和43年 東京工業大学大学院化学工学研究科修士課程修了  
現在：日本合成ゴム株式会社第2事業部グループリーダー

青谷征二

昭和43年 東京農工大学大学院工学研究科修士課程修了  
現在：日本合成ゴム株式会社エレクトロニクス研究所チームリーダー

等西 丕

昭和42年 慶応義塾大学工学部応用化学科卒業  
現在：日本合成ゴム株式会社TPD事業部企画課長

河村祥昭

昭和46年 九州大学大学院工学研究科修士課程修了  
現在：日本合成ゴム株式会社カルセンタ－合成樹脂開発室主任研究員

荒嶋利夫

昭和46年 名古屋大学工学部応用化学科卒業  
現在：日本合成ゴム株式会社工場技術課課長

高分子新素材 One Point ⑨  
エラストマー

校印廃止

© 1989

1989年2月20日 初版1刷発行  
1991年10月15日 初版4刷発行

著者代表 山下晋三

発行者 南條正男  
東京都文京区小日向4丁目6番19号

印刷者 竹内一  
東京都荒川区東日暮里6丁目20番9号

発行所 東京都文京区小日向4丁目6番19号  
電話 東京 (3947) 2511 (代表)  
郵便番号 112 板橋東京 1-57035 番

共立出版株式会社

印刷・仕合せ印刷 製本・総装製本 NDC 578

Printed in Japan

社団法人

自然科学書協会  
会 員



ISBN4-320-04243-3 C 3343